

Ueberall tritt also bei directer Einwirkung der Halogene auf die Acetessigäther das Brom zuerst in die Methylgruppe, das Chlor dagegen, wenigstens bei gewöhnlicher Temperatur und bei Anwendung von Sulfurylchlorid, in die Methylengruppe ein. Ob bei directer Chlorirung vielleicht bei höherer Temperatur auch das γ -Derivat entsteht, wird durch weitere Versuche auf ähnliche Weise festgestellt werden.

Zürich, den 6. Juli 1890.

366. A. Michaelis und J. Rabinerson: Ueber einige aromatische Quecksilberverbindungen.

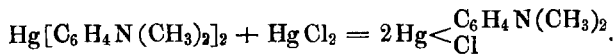
[Mittheilung aus dem organischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 17. Juli).

A. Schenk und der Eine von uns zeigten früher¹⁾, dass man nach der Methode von Dreher und Otto²⁾ zur Darstellung von Quecksilberdiphenyl auch ein Quecksilberdimethylanilin unter Anwendung von Bromdimethylanilin erhalten kann. Wir haben gelegentlich der Einwirkung dieser Verbindung auf anorganische Chloride einige Derivate derselben dargestellt und gefunden, dass sich nach derselben Methode auch ein Quecksilberdianisyl erhalten lässt.

Quecksilberdimethylanilinchlorid, $\text{Hg} \left\langle \begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{Cl} \end{array} \right.$.

Durch Erwärmen einer Lösung von Quecksilberdimethylanilin in Salzsäure wird die Verbindung vollständig in Dimethylanilin und Quecksilberchlorid zersetzt. Schüttelt man jedoch eine Lösung der genannten Verbindung in Benzol mit Salzsäure, so spaltet sich nur ein Dimethylanilinrest ab und es entsteht Quecksilberdimethylanilinchlorid, das sich, als in Benzol schwer löslich, zum grössten Theil in weissen Blättchen abscheidet. Diese Methode ist jedoch unsicher, da das Quecksilberdimethylanilin leicht weiter verändert wird. Viel leichter erhält man das genannte Chlorid, wenn man alkoholische Lösungen von Quecksilberdimethylanilin und von Quecksilberchlorid vermischt:



Die Verbindung scheidet sich sogleich in weissen, perlmutterglänzenden Blättchen aus, die in Alkohol fast unlöslich, etwas mehr

¹⁾ Diese Berichte XXI, 1501.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 154, 93.

in Benzol, am besten in Chloroform löslich sind. Sie schmelzen bei 225° unter Rothfärbung und Zersetzung und lösen sich in kalter verdünnter Salzsäure unverändert, so dass das Chlorid mit Natriumcarbonat wieder ausgefällt werden kann, zersetzen sich aber beim Erwärmen der Lösung unter Bildung von Dimethylanilin und Quecksilberchlorid.

Die Analyse ergab:

0.4438 g Substanz lieferten 0.1757 g Chlorsilber.

0.3234 g Substanz lieferten 11.9 ccm Stickstoff bei 14° und 746 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden
Cl	9.98	9.79 pCt.
N	3.94	4.24 »

Quecksilberdimethylanilinbromid, $\text{Hg} \left\langle \begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{Br} \end{array} \right.$

wird wie die vorhergehende Verbindung erhalten und ist derselben sehr ähnlich. Schmelzpunkt 226°.

0.3628 g Substanz lieferten 0.1671 g Bromsilber.

0.3138 g Substanz lieferten 9.5 ccm Stickstoff bei 12° und 750 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden
Br	19.95	19.60 pCt.
N	3.49	3.54 »

Quecksilberdimethylaniliniodid, $\text{Hg} \left\langle \begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{J} \end{array} \right.$

Die Verbindung wird wie das Chlorid dargestellt und bildet farblose bei 195° unter Zersetzung schmelzende Blättchen.

0.5346 g Substanz gaben 0.2790 g Jodsilber.

	Berechnet	Gefunden
J	28.41	28.18 pCt.

Ein Quecksilberdimethylanilinacetat (entsprechend dem von Otto dargestellten Quecksilberphenylacetat) lässt sich nicht erhalten, indem sich das Quecksilberdimethylanilin beim Erwärmen mit Eisessig unter starker Grünfärbung des letzteren und unter Abscheidung von essigsaurem Quecksilberoxydul zersetzt.

p-Quecksilberdianisyl, $\text{Hg}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)_2$.

Die Verbindung wird ganz wie Quecksilberdiphenyl unter Anwendung von *p*-Bromanisol erhalten. 100 g des letzteren, das wie früher von Michaelis und Weitz angegeben dargestellt und nach der Destillation durch Waschen mit wässrigem kohlen-sauren Natrium und Trocknen gereinigt war, wurden mit 80 g Steinkohlentheerxylol vermischt, mit $\frac{1}{10}$ Volumen Essigäther versetzt und das Ganze mit

1½ procentigem Natriumamalgam, welches die doppelte der berechneten Menge Natrium enthielt, 24 Stunden lang am Rückflusskühler im Oelbad auf 160° erhitzt. Die Ausscheidung fester Producte ist schon nach einer Stunde bemerkbar; zweckmässig ist es, den Kolben öfters umzuschütteln und in Intervallen von 8 Stunden noch etwas Essigester hinzuzufügen.

Der nach dem Erkalten vollständig zu einem Kuchen erstarrte Kolbeninhalt lässt sich durch Abgiessen vollständig vom Quecksilber trennen. Zur Isolirung des Quecksilberanisyls zieht man die im Kolben zurückbleibende Masse wiederholt mit heissem Benzol aus und destillirt das Filtrat aus dem Wasserbade zum Theil ab. Die Quecksilberverbindung krystallisirt dann in durchsichtigen Nadeln aus, die nach dem Abwaschen mit Petroleumäther und Trocknen eine weisse verfilzte Masse bilden. Die Mutterlaugen werden durch weitere Destillation, zuletzt unter vermindertem Druck, concentrirt und liefern noch reichliche Mengen Quecksilberanisyl. Aus 200 g Bromanisol erhielten wir etwa 80 g der reinen Verbindung.

Die durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigte Substanz gab bei der Analyse folgende Zahlen:

0.3322 g Substanz lieferten 0.4930 g Kohlensäure und 0.1092 g Wasser.
0.5196 g Substanz lieferten 0.2900 g Schwefelquecksilber.

	Berechnet	Gefunden
C	40.57	40.47 pCt.
H	3.38	3.65 »
Hg	48.30	48.11 »

Das Quecksilberdianisyl bildet weisse feine Nadeln, die bei 202° schmelzen, bei stärkerem vorsichtigem Erhitzen unzersetzt sublimiren und sich in kaltem Benzol mässig, in heissem leicht lösen und ebenso in kaltem Chloroform leicht löslich sind, während Alkohol die Verbindung weniger leicht aufnimmt. Erhitzt man das Quecksilberanisyl längere Zeit mit Salzsäure (worin es sich nicht löst), so zerfällt es völlig in Anisol und Quecksilberchlorid.

Die Halogenderivate des Quecksilberanisyls werden leicht durch Vermischen alkoholischer Lösungen desselben mit ebensolchen von Quecksilberhalogen erhalten und scheiden sich sofort krystallinisch aus.



Farblose, perlmutterglänzende Blättchen, löslich in heissem Benzol, leichter in Chloroform, schwer in Alkohol. Schmelzpunkt 239°.

0.4084 g Substanz lieferten 0.1662 g Chlorsilber.

	Berechnet	Gefunden
Cl	10.36	10.07 pCt.

Quecksilberanisylbromid, $\text{Hg} \left\langle \begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3 \\ \text{Br} \end{array} \right.$

Gleicht der vorhergehenden Verbindung und schmilzt bei 187°. 0.4616 g Substanz lieferten 0.2216 g Bromsilber.

	Berechnet	Gefunden
Br	20.67	20.43 pCt.

Quecksilberanisyljodid, $\text{Hg} \left\langle \begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3 \\ \text{J} \end{array} \right.$

Bildet ebenfalls farblose, perlmutterglänzende Blättchen von ähnlichen Löslichkeitsverhältnissen wie das Chlorid. Schmelzpunkt 227°. 0.5768 g Substanz lieferten 0.31 g Jodsilber.

	Berechnet	Gefunden
J	29.26	29.04 pCt.

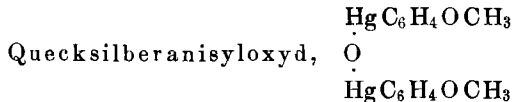
Quecksilberanisylacetat, $\text{Hg} \left\langle \begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3) \\ \text{OC}_2\text{H}_3\text{O} \end{array} \right.$,

scheidet sich beim Erkalten einer heissen Lösung von Quecksilberdianisyl in Eisessig aus und krystallisirt aus Alkohol in Nadeln.

0.3018 g Substanz lieferten 0.3266 g Kohlensäure und 0.0794 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
C	29.508	29.51 pCt.
H	2.73	2.92 »

Das Acetat schmilzt bei 176.5°, ist auch etwas in heissem Wasser löslich und giebt beim Behandeln mit Salzsäure das Chlorid. Aus der wässrigen, neutral-reagirenden Lösung krystallisirt es in feinen Nadeln.



Sämmtliche oben beschriebene Halogenverbindungen lösen sich leicht beim Erhitzen mit wässrigem kohlensaurem Natrium; beim Erkalten scheidet sich ein weisses Pulver aus, das sich durch nochmalige Behandlung mit kohlensaurem Natrium leicht halogenfrei erhalten lässt. Durch Auswaschen mit kaltem Wasser und Umkrystallisiren aus warmem Alkohol erhält man leicht ganz weisse, feine Nadelchen, die sich als reines Quecksilberanisyloxyd von oben angegebener Formel ergaben. Eine Elementaranalyse führte zu folgenden Zahlen:

0.3638 g Substanz lieferten 0.3536 g Kohlensäure und 0.0880 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
C	26.66	26.50 pCt.
H	2.22	2.68 »

Ein Hydroxyd würde nur 25.92 pCt. Kohlenstoff liefern. Das Quecksilberanisyloxyd schmilzt bei 177°, ist in Wasser nur sehr

schwer löslich, leicht dagegen in Alkohol und in heissem wässrigem Natriumcarbonat. Die Lösung reagirt alkalisch und zieht aus der Luft keine Kohlensäure an. Es unterscheidet sich also wesentlich von dem von Otto aus Quecksilberphenylchlorid und Silberoxyd dargestellten Quecksilberphenylhydroxyd, das leicht löslich in Wasser ist und begierig in das Carbonat übergeht. Wir erinnern übrigens daran, dass das Quecksilberoxyd nur als solches und nicht als Hydroxyd bekannt ist.

Das Quecksilberdianisyl ist eine sehr reactionsfähige Substanz, die sich leicht mit anorganischen Chloriden, wie PCl_3 , BCl_3 , JCl_4 unter Bildung entsprechender Anisylverbindungen umsetzt, mit deren Studium wir beschäftigt sind.

Aachen, im Juli 1890.

367. E. Uhlhorn: Zur Kenntniss der Laurole.

[Mittheilung aus dem Rostocker Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 18. Juli.)

Unterwirft man den Japancampher der Destillation mit Chlorzink, so entstehen neben Benzol, Toluol, Xylol, Pseudocumol und Cymol grössere Mengen von Kohlenwasserstoffen, die zwischen $180 - 200^\circ$ siedend. Von Fittig, Köbrig und Jilke¹⁾ ist diese Fraction genauer untersucht und durch öftere fractionirte Destillation eine Anhäufung eines bei 188° siedenden Kohlenwasserstoffes erzielt worden. Gestützt auf Elementaranalysen, Oxydationsproducte u. s. w.²⁾ sprachen sie diesen Körper, den sie Laurol nannten, als ein Propylxylole an. — Später stellte Reuter³⁾ ähnliche Versuche mit dem bei $185 - 195^\circ$ siedenden Antheil an und stellte die Anwesenheit von verschiedenen Laurolen, die durch ihre sulfonsauren Baryumsalze getrennt wurden, fest. Auch er betrachtete Laurol als Propylxylole. — Kurz darauf veröffentlichten Armstrong & Miller⁴⁾ in ihrer Abhandlung »zur Kenntniss des Camphers«, dass der bei den Campher- und Chlorzinkdestillationen auftretende, bei 189° siedende Kohlenwasserstoff ein Dimethyläthylbenzol

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 145, 129.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 145, 151.

³⁾ Diese Berichte XVI, 627.

⁴⁾ Diese Berichte XVI, 2257.